



TITLE:

アクリロニトリル共重合体濃厚溶液に関する研究( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

早原, 琢朗

---

CITATION:

早原, 琢朗. アクリロニトリル共重合体濃厚溶液に関する研究. 京都大学, 1971, 工学博士

ISSUE DATE:

1971-05-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213658>

RIGHT:

氏 名	早 原 琢 朗 はや はら たく ろう
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 437 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 5 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	アクリロニトリル共重合体濃厚溶液に関する研究

(主 査)  
論文調査委員 教授 小野木重治 教授 稲垣 博 教授 中島章夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

高分子濃厚溶液のレオロジー的性質は、繊維の紡糸など高分子の加工における加工性を決定する因子として工業的に大きい意義を有するばかりでなく、高分子鎖間のからみ合い (entanglement) に基づく構造と直接関連して学術的に重要であるため、従来から多くの基礎的ならびに応用的研究が行なわれてきた。

本論文は、アクリル系合成繊維の湿式紡糸に紡糸液として使用されるアクリロニトリル共重合体濃厚溶液のレオロジー的性質と構造とについて研究した結果をまとめたもので、9章から成っている。

著者はまず第1章において、高分子濃厚溶液のからみ合い構造と粘弾性挙動およびそれらと可紡性との関係などいくつかの問題点を工業の見地から論じたのち、従来この方面の研究がほとんどすべて濃厚溶液の粘性だけを対象としてきたのに対し、弾性をも含めて問題の解明にあたるべきことを強調し、本研究の目的もそこにあることを述べている。第2章においては、著者が本研究に試料として用いたアクリロニトリル-アクリル酸メチル共重合体溶液の調製と、毛管法による粘性および弾性の測定法について述べている。

第3章においては、アクリロニトリル濃厚溶液のゼロせん断粘度 (zero-shear viscosity)  $\eta_0$  の分子量、濃度および温度依存性を測定し、その結果を他種の高分子について従来から報告されている結果と比較検討している。多くのビニル系高分子の  $\eta_0$  は濃度の5ないし6乗に比例するのに対して、アクリロニトリル共重合体溶液の  $\eta_0$  は濃度の6乗以上に比例して増大することが明らかになった。また、 $\eta_0$  と分子量との両対数プロットは直線で近似できるが、この直線の勾配はせん断応力の増大とともに減少し、しかも勾配の異なる直線群は1点、すなわち初めてからみ合い構造が形成される臨界分子量  $M_c$  の点で交わることを見出した。一方、 $\eta_0$  と濃度との両対数プロットは、せん断速度を変えるとき類似の挙動を示し、この種のプロットが臨界濃度  $c_c$  の決定に役立つことを指摘するとともに、高分子濃厚溶液の非ニュートン性の主な原因がからみ合いにあることを結論している。

さらに著者は、第4章において濃厚溶液の粘度が緩和時間とせん断速度との積の関数として表わされる

ことに着目して定常流粘度のせん断速度依存性曲線に対する時間—温度—分子量の総合的な重ね合わせの方法を考え、この方法がアクリロニトリル共重合体濃厚溶液に対して満足に適用できることを実証することによって、これらの溶液の定常流粘度のせん断速度依存性が、温度、分子量、濃度の関数であるからみ合いの寿命によって定まることを確かめた。

第5章においては、臨界分子量  $M_c$  と濃度  $c$  との関係あるいは分子量  $M$  と臨界濃度  $c_c$  との関係を試料溶液について検討している。すべての実験結果は、 $M^a c_c = \text{一定}$  または  $M_c c = \text{一定}$  という関係を満足し、ベキ指数  $a$  は高分子の分子量および溶媒との相互作用によって0.5から1.0まで変化する。ここに得られた  $M$  と  $c$  との関係は、さきに小野木らが実験的ならびに理論的に導いた関係と符合するが、著者はこの関係を排除体積理論を基にした等価球模型を用いても導きうることを論じている。

高分子濃厚溶液はからみ合い領域において顕著な弾性をも示す、第6章にはアクリロニトリル共重合体溶液の弾性挙動を検討した結果が述べられている。すなわち、著者はまず毛管末端補正法によって剛性率  $G$  の測定が可能であることを検討したのち、アクリロニトリル共重合体溶液について数多くの測定を行ない、前述の  $c_c$  および  $M_c$  とは別の臨界値  $(c_c)_e$  および  $(M_c)_e$  の存在することを見出し、これらの臨界値以下および以上の濃度および分子量範囲における  $G$  と  $c$  および  $M$  との間の定量的関係を求めている。また、 $G$  は温度の上昇、せん断速度の増大とともに低下するが、 $G$  が低下を始めるせん断速度は粘度が低下し始めるせん断速度より高いことを明らかにしている。

第7章においては、からみ合いに関する三つの問題、すなわち弾性挙動に關与する網目構造が初めて形成されると考えられる2次からみ合い開始点、緩和スペクトルおよびバラス効果について論じている。著者は高分子濃厚溶液の網目構造に対してゴム弾性の理論を適用し、2次からみ合い開始点以下の濃度および分子量領域における1分子あたりのからみ合い数1が、それ以上の領域において3に増加することを見出し、また緩和スペクトルの箱型部の勾配がせん断応力の増大とともに減少する事実から、この減少がからみ合いの破壊と関係しているものと推測している。著者はさらに、可紡性と関係の深いバラス効果に影響を及ぼす種々の因子について検討を加えるとともに、バラス効果が記憶効果だけでなく法線応力効果にも因ることを明らかにしている。

第8章は、上述の研究結果に基づいて、アクリロニトリル共重合体濃厚溶液のからみ合い領域における分子の形態とそれらが形成する構造についての考察をまとめたものである。著者は通常のからみ合い以外に、2次からみ合いとも称すべき強固な網目構造の存在を考慮すべきこと、このからみ合いも濃度と分子量とに強く影響され、しかもこれら両因子の組合わせいかんによって、高分子溶液には3種の異なった状態が現われることを強調し、各状態における粘性率および剛性率と濃度ならびに分子量との関係を論じている。

第9章は第8章までの各章の要約と結論とをまとめたものである。

### 論文審査の結果の要旨

高分子濃厚溶液のレオロジー的性質は、高分子の加工性を決定する因子として工業的に大きい意義を有するばかりでなく、高分子鎖間のからみ合い (entanglement) に基づく構造との関連において学術的にも

重要であるため、従来から多くの基礎的ならびに応用的研究がなされてきた。

本論文は、アクリル系合成繊維の湿式紡糸に紡糸液として用いられるアクリロニトリル—アクリル酸メチル共重合体濃厚溶液について、その弾性挙動をも含めたレオロジー的挙動と構造とを研究した結果をまとめたものである。その主な成果は次のようにまとめられる。

(1) アクリロニトリル共重合体濃厚溶液のゼロせん断粘度  $\eta_0$  の分子量および濃度依存性の特徴を明らかにするだけでなく、それらのせん断応力およびせん断速度による変化を追究し、臨界分子量および臨界濃度を決定する一つの方法を与えた。

(2) 高分子濃厚溶液の定常流粘度のせん断速度依存性曲線に対する時間—温度—分子量の総合的な重ね合わせの方法を確立し、これが試料溶液に対して満足に適用できることを実証して、非ニュートン流動とからみ合い寿命とを関係づけた。

(3) 分子間のからみ合いを決定する臨界分子量  $M_c$  と濃度  $c$  または臨界濃度  $c_c$  と分子量  $M$  との間に  $M^a c = \text{一定}$  または  $M^a c_c = \text{一定}$  という関係が常に成立することを確認した。ただし、 $a$  は系によって定まる定数で、高分子の分子量および溶媒との相互作用によって 0.5 から 1.0 まで変化する。上の関係は小野木説として一般に容認されている関係と符合するが、著者はこの関係が排除体積理論に基づく等価球模型を用いても導きうることを明らかにし、この方面の研究に大きい示唆を与えている。

(4) 毛管末端補正法を用いて高分子濃厚溶液の剛性率  $G$  の測定が可能であることを確かめ、試料溶液について  $G$  と  $c$  および  $M$  との間に成立する定量的な関係を求めたほか、 $G$  の温度およびせん断速度依存性を初めて明らかにした。これらの結果から、アクリロニトリル共重合体溶液には通常の臨界分子量および臨界濃度より高い別の臨界値（著者はこれを 2 次からみ合い開始点と呼ぶ）が存在し、これが溶液の弾性挙動と密接に関連することを明らかにした。

(5) 2 次からみ合い開始点の上下の濃度および分子量領域において分子間のからみ合い数が異なることを見出すとともに、その結果に基づいて濃厚溶液中に形成される異種の構造の存在を指摘した。

以上要するに本論文は、今まで研究されることのほとんどなかったアクリロニトリル共重合体濃厚溶液の粘弾性挙動について広範な研究を行ない、それらと内部構造および可紡性との関係を論じたもので、この方面の研究に対して多くの貴重な知見と有力な指針を与え、学術的にも工業的にも寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。